

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年9月29日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/091409 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>:  
H01B 1/06, C08J 9/36 // C08L 23:00

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004599

(22) 国際出願日: 2005年3月16日 (16.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) 優先権データ:  
特願2004-079320 2004年3月19日 (19.03.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東亞合成  
株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419  
東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 平岡 秀樹 (HI-  
RAOKA, Hideki) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市  
港区船見町1-1 東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 山  
口 猛央 (YAMAGUCHI, Takeo) [JP/JP]; 〒2160005 神  
奈川県川崎市宮前区土橋3-15-2 Kanagawa (JP).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROLYTE FILM AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 電解質膜および燃料電池

WO 2005/091409 A1  
(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide, in an electrolyte film for a fuel cell having a structure wherein the inside of pores of a porous substrate is filled with an electrolytic polymer, an electrolyte film exhibiting fuel cell performance capabilities at the highest level among those films having the same film thickness and the same porosity of a substrate and having the same amount of an electrolyte packed in the porous substrate. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A polymer electrolyte film wherein pores of a porous substrate are filled with an electrolytic polymer, characterized in that it exhibits a ratio of the maximum value to the minimum value (the maximum value/the minimum value) of the ion conductivity in the range of 1 to 1.5, when the ion conductivity is measured in the plane direction.

(57) 要約: 【課題】 多孔性基材の細孔内へ電解質ポリマーを充填した構造の燃料電池用電解質膜において、基材の膜厚と空孔率が同等でかつ充填された電解質の量も同じである場合に、燃料電池性能が最も高くなる電解質膜の提供。【解決手段】 多孔性基材の細孔に電解質ポリマーを充填してなる電解質膜を、面方向で測定した場合のイオン伝導度の最大値と最小値の比率(最大値/最小値)が、1~1.5の範囲であることを特徴とする高分子電解質膜。

## 明 細 書

### 電解質膜および燃料電池

#### 技術分野

[0001] 本発明は、電解質膜に関するもので、当該電解質膜は電気化学装置用、特に燃料電池用、さらに詳細には直接アルコール形燃料電池用として好適なものである。

#### 背景技術

[0002] 高分子電解質膜を用いた電気化学装置の一種である燃料電池は、近年電解質膜や触媒技術の発展により性能の向上が著しくなり、低公害自動車用電源や高効率発電方法として注目を集めている。この内、高分子電解質膜を用いた燃料電池(固体高分子形燃料電池)は、膜の表面に酸化、還元触媒を有する反応層を形成した構造を有している。固体高分子形燃料電池においては燃料極において、水素分子がプロトンと電子に分解される反応が起き、発生した電子は電線を通って電気部品を作動させて酸素極側に運ばれ、酸素極においては酸素とプロトンと燃料極から電線を通して運ばれてきた電子から水が生成する。また直接メタノール形燃料電池(DMFC、Direct Methanol Fuel Cell)においては燃料極へメタノールと水が供給され、膜近傍の触媒によってメタノールと水を反応させてプロトンを取り出す。これらの燃料電池には通常ポリパーカロアルキルスルホン酸からなる電解質膜が使用される。

[0003] しかしながら、ポリパーカロアルキルスルホン酸膜は、直接メタノール形燃料電池等の溶液状燃料を直接電池セルに供給する燃料電池に用いると、メタノール等の燃料が膜を通過してしまいエネルギー損失が生じるという問題がある。さらにメタノール等の燃料により膨潤して膜面積が大きく変化するため、電極と膜の接合部が剥がれる等の不具合を生じ易く、燃料濃度が上げられないという問題もある。また、フッ素原子を有することで材料自体の価格が高く、製造工程が複雑で生産性が低いため非常に高価であるという経済的問題もある。

[0004] このため、直接メタノール形燃料電池としたときのメタノール透過を抑制し、しかも安価な炭化水素骨格からなる高分子電解質膜が求められていた。本発明者等による特許文献1において開示された燃料電池用電解質膜は、多孔性基材に安価なプロトン

伝導性ポリマー(電解質ポリマー)を充填してなるもので、多孔性基材がポリイミド、架橋ポリエチレン等、外力に対して変形し難い材料から形成されるため、孔内に充填された電解質ポリマーのメタノール水溶液による過度な膨潤を防ぐことができ、その結果、メタノールの透過を抑制することができるものである。

[0005] このような多孔性基材に電解質ポリマーを充填して得られる電解質膜に関して本発明者等が詳細な検討を行ったところ、多孔性基材の厚さ、空孔率が同じであり、電解質ポリマーの充填量が同量であっても、これらの電解質膜を燃料電池に用いた場合の電池性能にはばらつきがあり一定にはならない場合があることがわかった。

[0006] 特許文献1:特願2002-83612号公報

### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、上記のような多孔性基材の細孔内へ電解質ポリマーを充填した構造の燃料電池用電解質膜において、基材の膜厚と空孔率が同等で充填された電解質の量も同じである場合に、燃料電池性能が最も高くなる電解質膜を見出す点である。

#### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、多孔性基材の細孔に電解質ポリマーを充填してなる電解質膜において、同質の電解質を多孔性基材に同量充填した場合に、当該電解質膜を使った燃料電池の性能が最も高くなるようにするために、電解質膜の面内におけるイオン伝導性の異方性が少なくなるように設計することが重要であることを見出した。この場合、面方向で測定したイオン伝導性の最大値と最小値の比率(最大値／最小値。以下「イオン伝導異方性比率」という。)が、1～1.5の範囲が最も高い性能が得られ、さらに、そのようなイオン伝導異方性比率を得るために多孔性基材の延伸量の最大値と最小値との比率(最大値／最小値。以下「延伸比率」という。)は1に近い方がよく、高い性能を発揮できる範囲としては2.5以下であることを見出して本発明を完成するに至った。なお、面方向で測定とは、膜厚方向ではなく、面内で測定することを示す。

## 発明の効果

[0009] 本発明の電解質膜は、多孔性基材の細孔内に電解質ポリマーを充填してなる電解質膜の面内のイオン伝導性に関する異方性を低くすることによって、同じ厚さ、材質、空孔率を有する他の多孔性基材を使用した電解質膜と比較して、充填された電解質の量あたりの電池出力が最も高くなり、燃料電池等の効率を向上させ、かつ従来のフッ素系電解質膜に比べてメタノール透過性が抑制できるものである。

## 発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下本発明を詳細に説明する。

本発明の電解質膜に用いる多孔性基材の製造方法としては特に限定しないが、延伸による方法、造孔材を分散させた膜材料の溶液または溶融物をコーティング等で塗布し、溶剤を蒸発除去したり溶融状態の材料を冷却する等してフィルムとし、造孔材を除去して多孔質とする方法等が挙げられる。

[0011] この内、最も一般的な方法は延伸による方法である。この方法では多孔性基材を形成する材料と液状または固体の造孔材を溶融混合等の方法で混合し、一旦これらの増孔材を微細に分散させておき、これをTダイ等から押し出しながら延伸し、洗浄等の方法によって増孔材を除去し多孔性基材とする。さらに延伸方法は1軸延伸、2軸延伸等の方法がある。一般的にこれらの延伸の比率によって膜中に形成された穴の形状や方向性が決まる。本発明で用いる多孔性基材の製造方法としては2軸延伸によるものが好ましい。1軸延伸法では基材が裂けやすく、また本発明で言う膜面内の異方性を小さくするのが困難であるためである。

[0012] 一方、コーティングによる方法は生産性が低く、空孔径や空孔率等の性質が膜厚方向でばらつきやすいので、延伸法に比べると好ましくない。また、この方法では一般に面方向で異方性が出にくいが、コーティングの方向に沿って異方性を出させることがある。

[0013] 本発明では上記のような多孔性基材に電解質を充填して作成した電解質膜のイオン伝導性が、基材の異方性に反映されることに着目したものである。当該電解質膜を使った燃料電池の性能が最も高くなるようにするために、電解質膜面内におけるイオン伝導性の異方性が少なくなるように設計するのが好ましい。その場合、面方向の

イオン伝導異方性比率が1～1.5の範囲において最も高い性能が得られる。そのようなイオン伝導異方性比率を得るために、基材の延伸比率は、2.5以下が好ましく、1に近い方がよい。

- [0014] この場合、基材の延伸比率よりも電解質とした場合のイオン伝導異方性比率の方が好ましい範囲を小さく規定しているのは、基材の延伸比率に比べて内部に電解質を充填した電解質膜のイオン伝導性の異方性が小さくなる傾向にあるからである。
- [0015] 上記の各比率が大きすぎる場合は電解質膜として機能はするが、使用した電解質量に対する燃料電池出力が相対的に低くなる。
- [0016] 通常このような電解質膜のイオン伝導性は水や電解液に浸漬した電解質膜を一对の電極で挟み、交流インピーダンス法によって測定される。このとき一对の電極を面方向に平行にずらして測定すると膜の面方向の伝導性を加味した伝導性が測定できる。さらにこれらの電極間の電解質膜の方向を変えることで面方向による伝導性の違いを知ることができる。本発明者等が検討した結果、伝導性の異方性は延伸方向に依存していることがわかった。このため1軸延伸膜では延伸方向と延伸方向に垂直な方向を測定し、2軸延伸膜ではそれぞれの延伸軸に平行な2方向で伝導性を測定し比較することで面内における伝導性の最大値と最大値が検出できる。
- [0017] 本発明で用いる多孔性基材は、メタノールおよび水に対して実質的に膨潤しない材料であることが好ましく、特に乾燥時に比べて水による湿潤時の面積変化が少ないか、ほとんどないことが望ましい。多孔性基材をメタノールまたは水に浸したときの面積増加率は、浸漬時間や温度によって変化するが、本発明では25°Cにおける純水に1時間浸漬したときの面積増加率が、乾燥時に比較して最大でも20%以下であることが好ましい。
- [0018] 本発明の多孔性基材は、引張り弾性率が500～5000MPaであるものが好ましく、さらに好ましくは1000～5000MPaであり、また破断強度が50～500MPaを有するのが好ましく、さらに好ましくは100～500MPaである。
- これらの範囲を低い方に外れると充填した電解質ポリマーのメタノールや水により膨潤しようとする力によって膜が変形し易くなり、高い方に外れると基材が脆くなり過ぎて電極接合時のプレス成形や電池に組み込む際の締付け等によって膜がひび割れ

たりし易い。また、多孔性基材は燃料電池を運転する際の温度に対して耐熱性を有するものがよく、外力が加えられても容易に伸びないものがよい。

そのような性質を持つ材料として、芳香族ポリイミド、アラミド、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン等のエンジニアリングプラスチック、ポリオレフィンを放射線の照射や架橋剤を加えて架橋したり延伸する等の方法で、外力に対して伸び等の変形をし難くしたポリマーが挙げられる。これらの材料は単独で用いても2種以上を積層する等の方法で複合化して用いてもよい。

- [0019] これらの多孔性基材の中では、延伸ポリオレフィン、電子線の照射等により架橋されたポリオレフィン、延伸後に前記方法で架橋されたポリオレフィンからなるものは入手が容易で充填工程の作業性が良く好ましい。
- [0020] 上記のようにして得られる本発明の多孔性基材の空孔率は、5～95%が好ましく、さらに好ましくは5～90%、特に好ましくは20～80%である。また平均孔径は0.001～100 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは0.01～1 $\mu\text{m}$ の範囲である。空孔率が小さすぎると面積当たりのイオン交換基が少なすぎて燃料電池としては出力が低くなり、大きすぎると膜強度が低下し好ましくない。基材の厚さは200 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。より好ましくは1～150 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは5～100 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは10～50 $\mu\text{m}$ である。膜厚が薄すぎると膜強度が低下しメタノールの透過量も増え、厚すぎると膜抵抗が大きくなりすぎ燃料電池の出力が低いため何れも好ましくない。
- [0021] 本発明の電解質膜は、多孔性基材の細孔内にイオン交換基を有する電解質ポリマーを充填してなる。当該ポリマーの充填は、予め重合させたポリマーを充填することができるが、電解質モノマー若しくは重合後に電解質として機能しうる基に変換可能なモノマーまたはこれらを含む溶液若しくは分散液(以下「ポリマー前駆体」という。)を多孔性基材に含浸させ、その後に重合させる方法が好ましい。その際、充填するポリマー前駆体には必要に応じて重合開始剤、触媒、硬化剤、界面活性剤等を含んでいてもよい。
- [0022] 多孔性基材にポリマー前駆体を含浸した後に、当該前駆体が多孔性基材の細孔から脱落することを防止し、重合後に均一な電解質膜を得るためにフィルム等で挟む

ことが好ましい。ポリマー前駆体がラジカル重合性である場合、当該フィルムはラジカル重合を阻害する空気中の酸素を遮断する効果もある。このようなフィルムの材質は特に限定しないが、プラスチック等が使用でき、好ましくはPET、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、ポリカーボネート等のプラスチックフィルムである。これらのフィルムはシリコーン等の剥離剤で表面を処理していくても良い。

[0023] 本発明で多孔性基材に充填する電解質ポリマーは、イオン交換性基を有するものであれば特に限定されず、通常知られている電解質ポリマーを使用することができる。

多孔性基材に予め重合させたポリマーを充填する場合、使用できるポリマーはポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルフิด、ポリアミド、ポリイミド等が挙げられ、充填前後にスルホン化等の方法によりイオン交換基を導入することができる。

一方、ラジカル重合性ポリマーを電解質ポリマーとする場合は、当該ポリマーは重合開始剤を適宜選択することにより、比較的低い温度で重合することができるため、原料となるイオン交換基含有モノマー等を配合してなるポリマー前駆体を多孔質基材に含浸させた後、重合して電解質膜を作成する方法が簡便で好ましい。

[0024] 本発明において多孔性基材へ充填された電解質ポリマーがラジカル重合性ポリマーである場合、使用されるポリマー前駆体の主成分であるイオン交換基含有モノマーとしては、プロトン酸性基含有モノマーが、燃料電池用電解質膜とした際の性能が良く好ましい。このモノマーは、一分子中に重合可能な官能基とプロトン酸を有する化合物である。その具体例としては、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンホスホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、イソプレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、ビニルホスホン酸、酸性リン酸基含有(メタ)アクリレート等が挙げられる。

また、イオン交換基に変換し得る官能基を有するモノマーは、上記化合物の塩、無水物、エステル等である。使用するモノマーの酸残基が塩、無水物、エステル等の誘導体となっている場合は重合後にプロトン酸型にすることでプロトン伝導性を付与す

ることができる。

また、重合後にイオン交換基を導入可能な部位を有するモノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、*t*-ブチルスチレン等のベンゼン環含有モノマーが好ましく使用できる。これらにイオン交換基を導入する方法はクロロスルホン酸、濃硫酸、三酸化硫黄等のスルホン化剤でスルホン化する方法等が挙げられる。

なお、「(メタ)アクリル」は「アクリルおよび／またはメタクリル」を、「(メタ)アリル」は「アリルおよび／またはメタリル」を、「(メタ)アクリレート」は「アクリレートおよび／またはメタクリレート」を示している。

これらの化合物のうち、スルホン酸基含有ビニル化合物またはリン酸基含有ビニル化合物がプロトン伝導性に優れるため好ましく、2-メチルプロパン-2-(メタ)アクリルアミドスルホン酸が、高い重合性を有しており更に好ましい。

[0025] 本発明で使用されるポリマー前駆体としては、イオン交換基含有モノマーに架橋剤を配合した混合物が好ましい。架橋剤として使用可能な化合物は、一分子中に重合可能な官能基を2個以上有するものであり、上記のプロトン酸性基含有モノマー若しくはその塩等と配合して重合することによってポリマー中に架橋点を形成し、ポリマーを不溶不融の3次元網目構造とすることができる。

その具体例としては、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ジビニルベンゼン、ビスフェノールジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸ジ(メタ)アクリレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、ジアリルオキシ酢酸塩等が挙げられる。また、1分子中に重合性二重結合とその他の架橋反応が可能な官能基を併せ持つ化合物を用いても良い。このような化合物としてはN-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等が挙げられ、重合性二重結合のラジカル重合を行った後で加熱して縮合反応等を起こさせて架橋するか、ラジカル重合と同時に加熱を行って同様の架橋反応を起こさせることができる。

また架橋性官能基は、炭素炭素二重結合を有するものに限るものではなく、重合反

応速度が遅いという点で劣るものの、2官能以上のエポキシ化合物、ヒドロキシメチル基を有するフェニル基等も使用することができる。エポキシ化合物を使用する場合はポリマー中のカルボキシル基等の酸と反応して架橋させたり、ポリマー前駆体に第三成分として水酸基等を有する共重合可能な化合物を添加してもよい。これらの架橋剤は単独で使用することも、必要に応じて2種類以上を併用することも可能である。

[0026] 本発明で使用されるポリマー前駆体には、重合体の膨潤性を調整するため等、必要に応じてプロトン酸性基を有しない第三の共重合成分を配合することができる。第三成分としては本発明で用いる、イオン交換基含有モノマーおよび架橋剤と共に重合が可能であれば特に限定しないが、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド類、マレイimid類、スチレン類、有機酸ビニル類、アリル化合物、メタリル化合物等が挙げられる。

[0027] 本発明において、多孔性基材の細孔内部にてポリマー前駆体の中のイオン交換基含有モノマーを重合させる方法は特に限定しないが、ラジカル重合の場合、容易な方法としては、電子線、紫外線等の活性エネルギー線の照射、加熱等が好ましく用いられる。

その際に使用可能な、熱開始重合、レドックス開始重合のラジカル重合開始剤としては、次のようなものが挙げられる。

2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ化合物；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペーオキサイド、ジ-t-ブチルペーオキサイド等の過酸化物；上記過酸化物と、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ホルムアミジンスルフィン酸、アスコルビン酸等の還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤；2, 2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ系ラジカル重合開始剤。これらラジカル重合開始剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

[0028] 上記重合手段の中では、重合反応の制御がし易く、比較的簡便なプロセスで生産性良く所望の電解質膜が得られる点で、紫外線による光開始重合が望ましい。さらに光開始重合させる場合には、ラジカル系光重合開始剤を、ポリマー前駆体中に予め

溶解若しくは分散させておくことがより好ましい。

ラジカル系光重合開始剤としては、一般に紫外線重合に利用されているベンゾイン、ベンジル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、チオアクリドンおよびこれらの誘導体等が挙げられ、具体的には、ベンゾフェノン系として、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキシ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等;チオキサントン系としてチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン等;チオアクリドン系としてチオアクリドン等;ベンゾイン系としてベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等;アセトフェノン系としてアセトフェノン、プロピオフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モンフォリノプロパン-1、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン等;ベンジル等のベンジル系化合物が挙げられる。

[0029] これら光重合開始剤の使用量は、イオン交換基含有モノマーおよび第三成分の不飽和モノマーの総質量に対して0.001~1質量%が好ましく、更に好ましくは0.001~0.5質量%、特に好ましくは0.01~0.5質量%である。またこれらの内、ベンゾフェノン、チオキサントン、チオアクリドン等の芳香族ケトン系ラジカル重合開始剤は炭素水素結合から水素を引き抜くことによってラジカルを発生することができるため多孔質性基材としてポリオレフィン等の有機材料と併用すると基材表面と充填させたポリマーとの間に化学結合を形成することができ好ましい。

[0030] 本発明において多孔性基材にポリマー前駆体を含浸する際は、モノマー、架橋剤

および必要に応じて重合開始剤等を混合し液状にして溶液または分散液とする方が、充填が容易となり好ましい。これが低粘度の液体である場合はそのまま含浸に用いることもできるが、濃度を10—90%の溶液とするのが好ましく、20—70%の溶液とするのがさらに好ましい。

また使用する成分に水に難溶のものが含まれる場合は水の一部または全部を有機溶剤に置き換えるてもよいが、有機溶剤を使用する場合は電極を接合する前に有機溶剤を全て取り除く必要があるため水溶液の方が好ましい。このように溶液状にして含浸する理由は、水あるいは溶剤に溶解して含浸に用いることにより微細な孔を有する多孔質基材への含浸が行い易くなることと、予め膨潤したゲルを細孔内に作ることによって、製造した電解質膜を燃料電池にした場合に水あるいはメタノールが細孔内の重合体を膨潤させすぎて重合体が抜け落ちるのを防止する効果があるためである。

- [0031] またポリマー前駆体を用いる場合は電解質膜の耐久性を高める目的で、多孔性基材と充填ポリマーの接着性を上げるのが好ましく、そのため多孔性基材に放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線の照射、またはプラズマ、オゾン、コロナ放電での処理のいずれかまたはその組み合わせにより行なうことができる。また単に水素引き抜き形のラジカル重合開始剤を表面に付着させておくだけでもよい。その場合ラジカル発生剤の溶剤溶液を、多孔質基材を接触させてから溶剤を除去することによって付着させると孔内にも均一に付着させることができ好ましい。
- [0032] また含浸作業をより行い易くする目的でポリマー前駆体溶液または分散液への界面活性剤の添加、あるいは含浸中における超音波の照射も行なうことが好ましい。
- [0033] 本発明の電解質膜は、固体高分子形燃料電池、特に直接メタノール形燃料電池に好ましく用いることができる。このような燃料電池に電解質膜を用いる際は白金に代表される触媒を付与した2枚の電極間に電解質膜を挟んで加熱プレス等によって一体化した電解質膜電極接合体(MEA)とし、燃料電池セルに組み込んで使用することは広く知られており、本発明による電解質膜も同様の方法によってMEAを作成し、燃料電池セルに組み込んで使用することができる。

### 実施例

- [0034] (実施例1)

多孔性基材としてポリエチレン膜(厚さ $16\ \mu\text{m}$ 、空孔率48%、平均孔径約 $0.1\ \mu\text{m}$ 、延伸比率=1/1)を用意した。次に2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸50g、N, N'-メチレンビスアクリルアミド5g、ノニオン性界面活性剤0.005g、紫外線ラジカル重合開始剤0.005g、水50gからなるポリマー前駆体の溶液に、前記多孔性膜を浸漬し当該溶液を充填させた。次いで、多孔性基材を溶液から引き上げた後、厚さが $50\ \mu\text{m}$ のPETフィルム2枚で気泡が入らないように挟んだ。次にPETフィルムの上から高圧水銀ランプを用いて片面 $1000\text{mJ/cm}^2$ ずつ両面に紫外線を照射し、ポリマー前駆体中のモノマーを重合させた。次にこのPETフィルムをはがし、蒸留水で洗浄し電解質膜を得た。

得られた膜を $25^\circ\text{C}$ の蒸留水に1時間浸漬し、膜内の面方向に沿ってプロトン伝導性の最大値と最小値を求め、その比率を計算した。さらにメタノール透過性も測定した。また後述の方法で得られた膜を触媒付き電極で挟んで熱プレスしてMEAとし、直接メタノール形燃料電池として電池性能(電池最大出力)を測定した。これらの評価結果を表1にまとめた。

[0035] (実施例2)

多孔性基材としてポリエチレン膜(厚さ $16\ \mu\text{m}$ 、空孔率48%、平均孔径約 $0.1\ \mu\text{m}$ 、延伸比率=2/1)を用いたこと以外は実施例1と同様にして電解質膜を得た。この膜について実施例1と同様の評価を行った結果を表1にまとめた。

[0036] (比較例1)

多孔性基材としてポリエチレン膜(厚さ $16\ \mu\text{m}$ 、空孔率48%、平均孔径約 $0.1\ \mu\text{m}$ 、延伸比率=3/1)を用いたこと以外は実施例1と同様にして電解質膜を得た。この膜について実施例1と同様の評価を行った結果を表1にまとめた。

[0037] (比較例2)

多孔性基材としてポリエチレン膜(厚さ $16\ \mu\text{m}$ 、空孔率48%、平均孔径約 $0.1\ \mu\text{m}$ 、延伸比率=4/1)を用いたこと以外は実施例1と同様にして電解質膜を得た。この膜について実施例1と同様の評価を行った結果を表1にまとめた。

[0038] (作成した膜のプロトン伝導性評価方法)

作成した膜を $25^\circ\text{C}$ の蒸留水中に1時間浸漬し、これを表面が水で濡れた状態のま

ま長方形の白金電極を1枚貼り付けたガラス板2枚に挟み、このとき電極を平行2cmの間隔を開けた。その後、100Hzから40MHzの交流インピーダンス測定を実施して、プロトン伝導度を測定した。このとき膜の方向を変えて最大値と最小値を求めた。伝導度が高いほど、電解質膜中をプロトンが移動し易く、燃料電池用途に優れていることを示す。

なお、表1において、プロトン伝導異方性比率とは「プロトン伝導度最大値／プロトン伝導度最小値」で表わされる。また平均プロトン伝導度とは、プロトン伝導度最大値とプロトン伝導度最小値の平均値である。

#### [0039] (燃料電池の性能評価方法)

##### (1. MEAの作成)

酸素極用に白金担持カーボン(田中貴金属工業(株)製:TEC10E50E)、および燃料極用に白金ルテニウム合金担持カーボン(田中貴金属工業(株)製:TEC61E54)をそれぞれ用い、これらの触媒粉末に高分子電解質溶液(デュポン社製:ナフィオン5%溶液)とポリテトラフルオロエチレンディスパージョンを配合し、水を適宜加えて攪拌して反応層用塗料を得た。これをスクリーン印刷法でカーボンペーパー(東レ(株)製:TGP-H-060)の片面に印刷し乾燥して電極とした。その際酸素極側は白金量が $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 、燃料極側は白金とルテニウムの総量が $3\text{mg}/\text{cm}^2$ とした。これらを電解質膜の中央部に塗料面を内側にして重ね合せ、130°Cで加熱プレスし燃料電池用膜電極接合体(MEA)を作成した。これを燃料電池単セルに組み込んで運転し、性能を確認した。

##### (2. 燃料電池評価)

実施例および比較例の電解質膜から作成したMEAを直接メタノール形燃料電池単セルに組み込んだ際の運転条件は次のとおり。燃料を3mol%メタノール水溶液、酸化剤を純酸素とした。セル温度は50°Cとした。電子負荷器により電流を変化させ電流-電圧特性を測定し、電流×電圧で表わされる出力の最大値を求め、各電解質膜の性能の比較は最高出力により比較し表1にまとめた。

#### [0040] [表1]

表1

基材の延伸比率	膜評価		電池性能	
	プロトン伝導異方性比率	平均プロトン伝導度	最大出力 S/cm <sup>2</sup>	mW/cm <sup>2</sup>
		S/cm <sup>2</sup>		
実施例1	1	1.1	33	96
実施例2	2	1.4	28	92
比較例1	3	1.8	23	83
比較例2	4	2.5	18	73

### 産業上の利用可能性

[0041] 本発明の電解質膜は、多孔質性基材の空孔に電解質を充填してなり、そのイオン伝導性は面内で最も高い数値と最も低い数値との差が小さいことを特徴とするもので、このような範囲で作成した電解質膜はイオン伝導性が高く、これを用いた燃料電池は高い発電性能を有する。当該電解質膜は、直接メタノール形燃料電池として特に好適である。

## 請求の範囲

- [1] 多孔性基材の細孔内に電解質ポリマーを充填してなる電解質膜であって、当該多孔性基材は、面方向で測定したイオン伝導度の最大値と最小値の比率(最大値／最小値)が1.5以下であることを特徴とする電解質膜。
- [2] 多孔性基材が、延伸工程を経て製造されたものであり、かつ面内における延伸量の最大値と最小値の比率(最大値／最小値)が2.5以下であることを特徴とする請求項1の電解質膜。
- [3] 多孔性基材が二軸延伸工程を経て製造されたものであることを特徴とする請求項1または2の電解質膜。
- [4] 多孔性基材がポリオレフィンまたは架橋ポリオレフィンからなることを特徴とする請求項1ないし3の電解質膜。
- [5] 多孔性基材に電解質モノマー若しくは重合後に電解質として機能しうる基に変換可能なモノマーまたはこれらを含む溶液若しくは分散液を含浸した後に、当該モノマーを重合することで得られたものである請求項1ないし4に記載の高分子電解質膜。
- [6] 請求項1ないし5に記載の電解質膜を組み込んでなる燃料電池。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004599

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06, C08J9/36//C08L23:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06, C08J9/36//C08L23:00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-343380 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 November, 2002 (29.11.02), Claims; Par. Nos. [0024], [0042] (Family: none)	1-6
A	JP 1-158051 A (Toa Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 June, 1989 (21.06.89), Claims & US 4849311 A Claims	1-6
A	JP 2002-358979 A (Teijin Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Claims; Par. Nos. [0027] to [0041] (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 April, 2005 (19.04.05)

Date of mailing of the international search report  
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/004599

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 64-22932 A (Toa Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha), 25 January, 1989 (25.01.89), Claims; page 3, upper right column, line 9 to page 4, lower left column, line 10 (Family: none)	1-6
A	JP 2002-25583 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 January, 2002 (25.01.02), Claims & EP 1139472 A1 Claims	1-6
A	JP 2004-71362 A (Asahi Kasei Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06, C08J9/36 // C08L23:00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06, C08J9/36 // C08L23:00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-343380 A (旭硝子株式会社) 2002. 11. 29 【特許請求の範囲】、【0024】、【0042】(ファミリーなし)	1-6
A	JP 1-158051 A (東亜燃料工業株式会社) 1989. 06. 21 特許請求の範囲 & US 4849311 A Claims	1-6

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 04. 2005

国際調査報告の発送日

17. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

4 X 2930

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C(続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-358979 A(帝人株式会社) 2002.12.13 【特許請求の範囲】、【0027】-【0041】(ファミリーなし)	1-6
A	J P 64-22932 A(東亜燃料工業株式会社) 1989.01.25 特許請求の範囲、第3頁右上欄第19行-第4頁左下欄第10行(ファミリーなし)	1-6
A	J P 2002-25583 A(旭硝子株式会社) 2002.01.25 【特許請求の範囲】 & E P 1139472 A1 Claims	1-6
A	J P 2004-71362 A(旭化成株式会社) 2004.03.04 【特許請求の範囲】、【0016】(ファミリーなし)	1-6